

10 / 52046

PCT/JP03/08832

日本国特許庁

12.08.03

JAPAN PATENT OFFICE

07 JAN 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年10月17日

出願番号

Application Number:

特願2002-302535

[ST.10/C]:

[JP2002-302535]

出願人

Applicant(s):

日産化学工業株式会社

REC'D 29 AUG 2003

WIPO

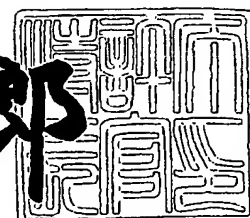
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052367

【書類名】 特許願

【整理番号】 4436000

【提出日】 平成14年10月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/11

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会
社富山研究開発センター内

【氏名】 岸岡 高広

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会
社電子材料研究所内

【氏名】 荒瀬 慎哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 日産化学工業
株式会社内

【氏名】 水沢 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会
社富山研究開発センター内

【氏名】 中山 圭介

【特許出願人】

【識別番号】 000003986

【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

【代表者】 藤本 修一郎

【電話番号】 047-465-1120

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-208045

【出願日】 平成14年 7月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005212

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

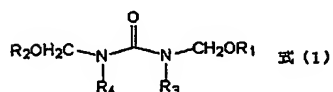
【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止膜形成組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の式 (1)

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を表す) で表される化合物を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物。

【請求項 2】 式 (1) で表される化合物より製造される樹脂を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物。

【請求項 3】 前記樹脂が、式 (1) で表される化合物の縮合体である請求項 2 に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 4】 吸光性化合物及び／又は吸光性樹脂を更に含む、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 5】 前記吸光性化合物がナフタレン化合物及びアントラセン化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 4 に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 6】 前記吸光性化合物がトリアジン化合物及びトリアジントリオン化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 4 に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 7】 前記吸光性樹脂がその構造内にベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環の中から選ばれた少なくとも一つの芳香環構造を有するものである請求項 4 に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 8】 水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれる少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を更に含む、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 9】 酸及び／又は酸発生剤を更に含む、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項 10】 請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成することにより得られる半導体装置の製造に用いる反射防止膜の形成方法。

【請求項 11】 請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成して反射防止膜を形成し、その上にフォトリソトを被覆し、この反射防止膜とフォトリソトを被覆した基板を露光し、現像し、エッチングにより基板上に画像を転写して集積回路素子を形成する半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜形成組成物、並びに該反射防止膜形成組成物を用いるフォトリソトパターン形成法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から半導体デバイスの製造において、フォトリソト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウェハー等の被加工基板上にフォトリソト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトリソトパターンを保護膜としてシリコンウェハー等の被加工基板をエッチング処理する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線も KrF エキシマレーザ (248 nm) から ArF エキシマレーザ (193 nm)、F2 エキシマレーザ (157 nm) へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトリソトと被加工基板の間に反射防止膜 (Bottom Anti-Reflective Coating

、BARC) を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

【0003】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。例えば、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜や架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

【0004】

有機反射防止膜材料として望まれる物性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（フォトレジスト溶剤に不溶であること）、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等がある（例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3参照。）。

【0005】

また、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基で置換されたアミノ基を有する含窒素化合物を含むリソグラフィ用下地材が知られている（例えば、特許文献3、特許文献4参照。）。

【0006】

【特許文献1】

米国特許第5919599号明細書

【特許文献2】

米国特許第5693691号明細書

【特許文献3】

特開2000-221689号公報

【特許文献4】

特開2000-284491号公報

【非特許文献1】

トム・リンチ (Tom Lynch) 他3名、「プロパティアンドパフォーマンスオブニア-UVリフレクティビティコントロールレーヤー (Properties and Performance of Near UV Reflectivity Control Layers)」、(米国)、インアドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXI (in Advances in Resist Technology and Processing XI)、オムカラム・ナラマス (Omkaram Nalamasu) 編、プロシーディングスオブエスピーアイイー (Proceedings of SPIE)、1994年、第2195巻 (Vol. 2195)、p. 225-229

【非特許文献2】

ジー・テイラー (G. Taylor) 他13名、「メタクリレートレジストアンドアンチリフレクティブコーティングフォー193nmリソグラフィ (Methacrylate Resist and Antireflective Coatings for 193nm Lithography)」、(米国)、インマイクロリソグラフィ1999: アドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXVI (in Microlithography 1999: Advances in Resist Technology and Processing XVI)、ウイル・コンレイ (Will Conley) 編、プロシーディングスオブエスピーアイイー (Proceedings of SPIE)、1999年、第3678巻 (Vol. 3678)、p. 174-185

【非特許文献3】

ジム・ディー・メーダー (Jim D. Meador) 他6名、「リセントプログレスイン193nmアンチリフレクティブコーティングス (Recent Progress in 193nm Antireflective Coatings)」、(米国)、インマイクロリソグラフィ1999: アドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXVI (in Microlithography 1999: Advances in Resist Technol

ogy and Processing XVI)、ウイル・コンレイ (Will Conley) 編、プロシーディングスオブエスピーアイイー (Proceedings of SPIE)、1999年、第3678巻 (Vol. 3678)、p. 800-809

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いるための反射防止膜形成組成物を提供することである。また本発明は、248nm、193nm、157nm等の波長の照射光を微細加工に使用する際に基板からの反射光を効果的に吸収し、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたフォトレジストパターンが得られ、フォトレジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィ用反射防止膜を提供することにある。さらに、本発明は該反射防止膜形成組成物を用いたフォトレジストパターンの形成法を提供することにある。

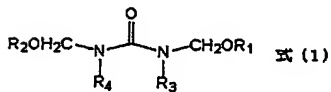
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、第1観点として、下記の式(1)

【0009】

【化2】



【0010】

(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を表す) で表される化合物を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物、

第2観点として、式(1)で表される化合物より製造される樹脂を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物、

第3観点として、前記樹脂が、式(1)で表される化合物の縮合体である第2

観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第 4 観点として、吸光性化合物及び／又は吸光性樹脂を更に含む、第 1 観点乃至第 3 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第 5 観点として、前記吸光性化合物がナフタレン化合物及びアントラセン化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種である第 4 観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第 6 観点として、前記吸光性化合物がトリアジン化合物及びトリアジントリオン化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種である第 4 観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第 7 観点として、前記吸光性樹脂がその構造内にベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環の中から選ばれた少なくとも一つの芳香環構造を有するものである第 4 観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第 8 観点として、水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれる少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を更に含む、第 1 観点乃至第 7 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第 9 観点として、酸及び／又は酸発生剤を更に含む、第 1 観点乃至第 8 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第 1 0 観点として、第 1 観点乃至第 9 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成することにより得られる半導体装置の製造に用いる反射防止膜の形成方法、

第 1 1 観点として、第 1 観点乃至第 9 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成して反射防止膜を形成し、その上にフォトレジストを被覆し、この反射防止膜とフォトレジストを被覆した基板を露光し、現像し、エッチングにより基板上に画像を転写して集積回路素子を形成する半導体装置の製造方法、である。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の反射防止膜形成組成物は、基本的に式（1）で表される化合物及び溶剤からなるもの、又は、式（1）で表される化合物より製造される樹脂及び溶剤

からなるものであり、任意成分として界面活性剤等を含むものである。本発明の反射防止膜形成組成物の固形分は0.1～50質量%であり好ましくは0.5～30質量%である。ここで固形分とは、反射防止膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

【0012】

本発明の反射防止膜形成組成物においては、前記式(1)で表される化合物が用いられる。式(1)において R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を表す。ここでアルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ノルマルヘキシル基などを、アルコキシメチル基としてはメトキシメチル基、エトキシメチル基、ブトキシメチル基などを挙げることができる。本発明においては、式(1)の化合物1種のみを用いてもよく、又、2種以上の化合物を組み合わせることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物において、式(1)で表される化合物の配合量は、全固形分100質量%当たり10質量%以上であり、好ましくは50質量%～99質量%、更に好ましくは60質量%～95質量%である。

【0013】

このような化合物は尿素、メチル尿素などを沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより得ることができる。この反応において、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒を使用することができる。また、メチロール化された化合物にメタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルヘキサノール等のアルコールを反応させることによりアルコキシアルキル化することによって得ることもできる。この反応においては、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸等の酸性触媒を使用することができる。

【0014】

本発明の反射防止膜形成組成物においてはまた、式(1)の化合物から製造することができる樹脂を用いることができる。このような樹脂としては、式(1)の化合物と式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物との縮合反応によって

製造される樹脂、及び、式（１）の化合物間の縮合反応によって製造される縮合体である樹脂が含まれる。このような樹脂の重量平均分子量としては１００～１０００００であればよく、好ましくは重量平均分子量２００～５０００００の樹脂が用いられる。本発明においては、式（１）の化合物から製造される樹脂１種のみを用いてもよく、又、２種以上の樹脂を組み合わせて用いることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物において、式（１）から製造される樹脂の配合量は、全固形分１００質量％当たり１０質量％以上であり、好ましくは５０質量％～９９質量％、更に好ましくは６０質量％～９５質量％である。

【００１５】

このような樹脂は、式（１）の化合物同士を、若しくは式（１）の化合物と式（１）の化合物と縮合反応可能である化合物の混合物を加熱し縮合反応を行なうことにより得ることができる。このような縮合反応は、式（１）の化合物または、式（１）の化合物と式（１）の化合物と縮合反応可能である化合物をベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、Ｎ－メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解させた溶液状態で行なうことが好ましい。また、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸を縮合反応の触媒として用いることも可能である。縮合反応の反応温度、反応時間は使用する化合物、目的とする樹脂の重合度、分子量等に依存するものであるが、反応時間０．１～１００時間、反応温度２０℃～２００℃の範囲から適宜選択される。酸触媒を用いる場合、使用する化合物の全質量に対して０．００１～５０質量％の範囲で用いることができる。

【００１６】

式（１）の化合物と式（１）の化合物と縮合反応可能である化合物から製造される樹脂において、式（１）の化合物と式（１）の化合物と縮合反応可能な化合物の組成には特に制限はないが、その樹脂を用いて形成される反射防止膜の反射防止効果、減衰係数、エッチング速度等の観点から、式（１）の化合物と式（１）の化合物と縮合反応可能な化合物の合計質量に対して式（１）の化合物が３０質量％以上であればよく、５０質量％以上であってもよく、７０質量％以上であ

ってもよい。

【0017】

式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシメチル基等、式(1)の化合物と縮合反応可能な置換基を有する化合物であれば用いることができる。そのような化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、アラビトール、シクロヘキサンジオール、ポリ(2-ヒドロキシエチル)メタクリレート、フェノールノボラック、トリス(2-ヒドロキシエチル)トリアジントリオン、ナフトール、ベンジルアルコール、9-ヒドロキシメチルアントラセン等の水酸基を有する化合物、マレイン酸、フタル酸、マロン酸、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸等のカルボキシル基を有する化合物、エチレンジアミン、アミノアントラセン、アニリン、ヘキサメチレンジアミン等のアミノ基を有する化合物、三井サイテック株式会社製グリコールウリル化合物(商品名パウダーリンク1174、サイメル1170)、メトキシメチルタイプメラミン系架橋剤化合物(商品名サイメル300、サイメル301、サイメル303、サイメル350)、ブトキシメチルタイプメラミン系架橋剤化合物(商品名マイコート506、マイコート508)等のアルコキシメチル基を有する化合物、を挙げることができる。

【0018】

式(1)の化合物及びそれから製造される樹脂としては、また、三井サイテック株式会社製メチル化尿素樹脂(商品名UFR65)、ブチル化尿素樹脂(商品名UFR300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV)、ブチル化尿素メラミン樹脂(U-VAN132、U-VAN135、U-VAN136、U-VAN55)、大日本インキ化学工業株式会社製尿素/ホルムアルデヒド系樹脂(高縮合型、商品名ベッカミンJ-300S、ベッカミンP-955、ベッカミンN)等を挙げることにもできる。

【0019】

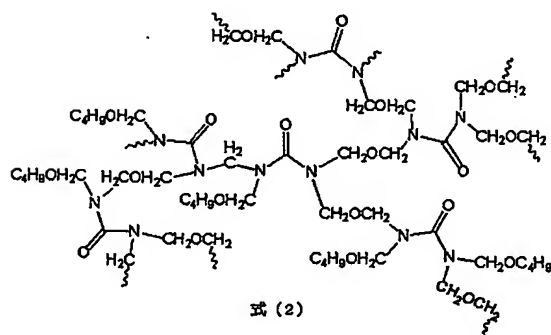
本発明の式(1)の化合物から製造することができる樹脂は次のような構造を有しているものと推定される。

【0020】

すなわち、式(1)の化合物同士の縮合によって生じる樹脂、例えば式(1)で表される化合物の一つであるテトラブトキシメチル尿素の縮合によって生じる樹脂においては、ブトキシメチル基部分で縮合が起こり、尿素部分が $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ の結合によって連結された下記の構造、式(2)を有している。尚、この樹脂の生成においては、テトラブトキシメチル尿素のすべてのブトキシメチル基が樹脂の生成に関与しているのではなく、一部のブトキシメチル基は残存しているものと推定される。

【0021】

【化3】

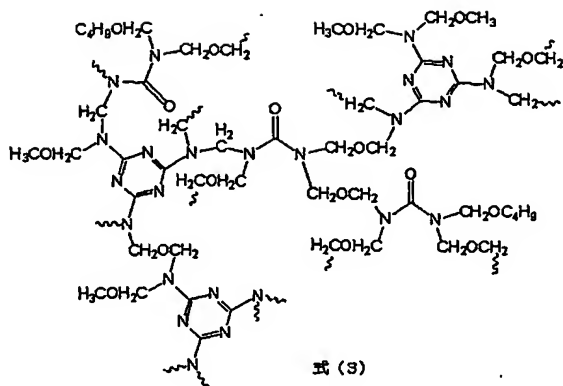


【0022】

式(1)の化合物と式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物から製造される樹脂、例えば式(1)で表される化合物の一つであるテトラブトキシメチル尿素と式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物の一つであるヘキサメトキシメチルメラミンとの縮合によって生じる樹脂においては、ブトキシメチル基、メトキシメチル基部分で縮合が起こり、尿素部分とメラミン部分が $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ の結合によって連結された下記の構造、式(3)を有している。尚、この樹脂の生成においては、テトラブトキシメチル尿素、ヘキサメトキシメチルメラミンのすべてのブトキシメチル基、メトキシメチル基が樹脂の生成に関与しているのではなく、一部のブトキシメチル基、メトキシメチル基は残存しているものと推定される。

【0023】

【化4】

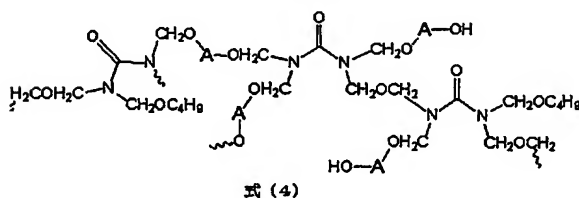


【0024】

また、式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物として、例えば2つの水酸基を有する化合物が用いられた場合には、その化合物とテトラブトキシメチル尿素との縮合によって生じる樹脂においては、水酸基部分とブトキシメチル基部分で縮合が起こり、当該水酸基を有する化合物と尿素部分が $-OCH_2-$ の結合によって連結された下記の構造、式(4)を有している。尚、この樹脂の生成においては、水酸基を有する化合物のすべての水酸基及びテトラブトキシメチル尿素のすべてのブトキシメチル基が樹脂の生成に関与しているのではなく、一部の水酸基、ブトキシメチル基は残存しているものと推定される。ここで、 $HO-A-OH$ が2つの水酸基を有する化合物表し、Aは当該化合物から2つの水酸基を除いた部分を表す。

【0025】

【化5】



【0026】

また、本発明の反射防止膜形成組成物においては式(1)の化合物と式(1)の化合物から製造することができる樹脂を組み合わせる用いることができる。そのような組み合わせ物の本発明の反射防止膜形成組成物における配合量は、全固

形分100質量%当たり10質量%以上であり、好ましくは50質量%～99質量%、更に好ましくは60質量%～95質量%である。

【0027】

本発明の反射防止膜形成組成物には吸光性化合物、吸光性樹脂を添加することができる。吸光性化合物、吸光性樹脂を添加することにより、本発明の反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の屈折率、減衰係数、エッチング速度等の特性を調節することが可能である。このような吸光性化合物、吸光性樹脂としては、反射防止膜の上に設けられるフォトレジスト層中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有し、基板からの反射によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を防げるものであれば用いることができる。また、用いられる吸光性樹脂の重量平均分子量としては500～1000000であり、好ましくは500～500000である。

【0028】

これら吸光性化合物、吸光性樹脂は1種のみを用いることもできるが、2種以上を組み合わせて用いることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物における吸光性化合物、吸光性樹脂の配合量は、全固形分100質量%当たり0.01質量%以上であり、1質量%～90質量%であり、好ましくは1質量%～50質量%であり、より好ましくは5質量%～40質量%である。

【0029】

吸光性化合物としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノ化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物、キノリン化合物などを使用することができる。ナフタレン化合物、アントラセン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物が好ましく用いられる。

【0030】

そのような吸光性化合物としては、分子内に少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物、分子内に少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物が好ましく使用される。

【0031】

分子内に少なくとも1つの水酸基、アミノ基、又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物としては、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、1-ナフトール、2-ナフトール、1-アミノナフタレン、ナフチル酢酸、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、6-ブromo-2-ヒドロキシナフタレン、2,6-ナフタレンジカルボン酸、等を挙げることができる。

【0032】

分子内に少なくとも1つの水酸基、アミノ基、又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物としては、9-アントラセンカルボン酸、9-ヒドロキシメチルアントラセン、1-アミノアントラセン、等を挙げることができる。

【0033】

また、吸光性化合物としては、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物を用いることもできる。

【0034】

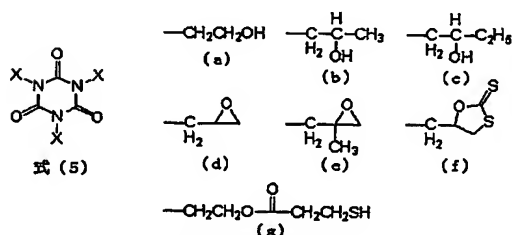
そのようなトリアジン化合物としては、少なくとも1つのメトキシメチル基を有するメラミン、ベンゾグアナミン化合物であり、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミンが挙げられる。

【0035】

トリアジントリオン化合物としては、式(5)：

【0036】

【化6】



【0037】

(式中Xは(a)～(g)の基を表す。)の化合物を挙げることができる。

【0038】

吸光性樹脂としては、例えば、その構造内にベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のような芳香環構造、ピリジン環、キノリン環、チオフェン環、チアゾール環、トリアジン環、オキサゾール環のようなヘテロ芳香環構造を有する樹脂を用いることができる。

【0039】

そのような吸光性樹脂としては、その繰り返し構成単位内にベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環の中から選ばれた少なくとも一つの芳香環構造を有する樹脂を用いることができる。

【0040】

ベンゼン環を有する樹脂としては、ノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン等が挙げられる。また、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレンなどを構成単位として含有する樹脂を挙げることできる。そのような樹脂としては、ベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのコポリマー、スチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマー、ヒドロキシスチレンとエチルメタクリレートのコポリマー、ベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとエチルメタクリレートのターポリマー、スチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメチルメタクリレートのターポリマー等を挙げることができる。

【0041】

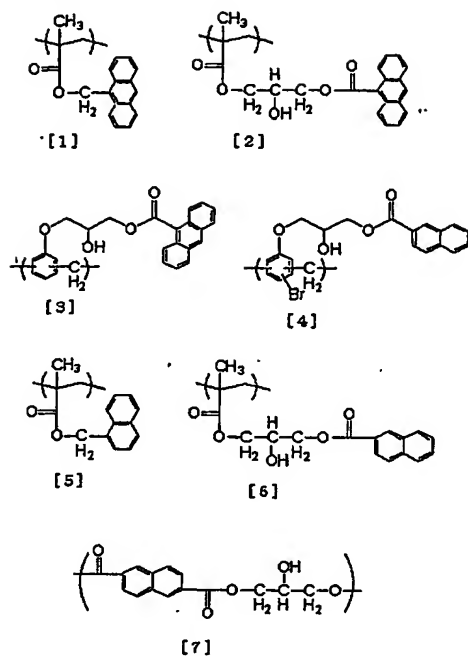
更に、ベンゼン環を有する樹脂としては、米国特許6323310号に記載されている、メラミン化合物（商品名サイメル303）とベンゾグアナミン化合物（商品名サイメル1123）から製造される樹脂を挙げることできる。

【0042】

ナフタレン環、アントラセン環を有する樹脂としては、例えば、以下に示す構成単位（[1]～[7]）を有する樹脂を挙げることができる。

【0043】

【化7】



【0044】

本発明の反射防止膜形成組成物には更に、水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれる少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を添加することができる。このような樹脂を添加することにより、本発明の反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の屈折率、減衰係数、エッチング速度等の特性を調節することができる。そのような樹脂としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸などを構成単位の一つとして含有する樹脂を挙げることができる。このような樹脂の重量平均分子量としては500～1000000であればよく、好ましくは500～500000である。本発明の反射防止膜形成組成物におけるこのような樹脂の含有量は全固形分100質量%当たり20質量%以下、好ましくは15質量%以下の割合である。

【0045】

そのような樹脂としては、例えば、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、2-ヒドロキシプロピルアクリレー

トとメチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルアクリレートとイソプロピルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2-クロロエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとノルマルオクチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとビニルアルコールのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとアクリル酸のコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとマレイミドのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとアクリロニトリルのコポリマー、ビニルアルコールとメチルメタクリレートのコポリマー、ビニルアルコールとマレイミドのコポリマー、ビニルアルコールとメチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのコポリマー、メタクリル酸とエチルメタクリレートのコポリマー、メタクリル酸とマレイミドのコポリマー等を挙げることができる。

【0046】

本発明の反射防止膜形成組成物には、酸及び／又は酸発生剤を添加することができる。このような酸、酸発生剤としては、酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、安息香酸、トルエンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート等の酸性化合物、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等の光酸発生剤を挙げることができる。このような酸、酸発生剤は1種のみを使用することもできるが、2種以上を組み

合わせて用いることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物におけるこのような酸、酸発生剤の添加量は全固形分100質量%当たり0.001~20質量%、好ましくは0.01~10質量%である。

【0047】

本発明の反射防止膜形成組成物には、上記以外に必要な応じてレオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。

【0048】

レオロジー調整剤は、主に反射防止膜形成組成物の流動性を向上させ、特に焼成（ベーキング）工程において、ホール内部への反射防止膜形成組成物の充填性を高めるための目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、反射防止膜形成組成物の全成分100質量%当たり通常30質量%未満の割合で配合される。

【0049】

接着補助剤は、主に基板あるいはフォトレジストと反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の密着性を向上させ、特に現像においてフォトレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N，N'－ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール

等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、反射防止膜形成組成物の全成分100質量%当たり通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満の割合で配合される。

【0050】

本発明の反射防止膜形成組成物には、ピンホールやストレーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトツブEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-

3.82、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の反射防止膜形成組成物の全成分100質量%当たり通常0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

【0051】

本発明の反射防止膜形成組成物は前記の各種成分を適当な溶剤に溶解させて用いることが好ましい。そのような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

【0052】

さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノンがレベリング性の向上に対して好ましい。

【0053】

本発明における反射防止膜の上層に塗布されるフォトレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用でき、ノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストなどがあり、例えば、シプレー社製商品名APEX-E、住友化学工業（株）製商品名PAR710等が挙げられる。

【0054】

本発明の反射防止膜形成組成物を使用して形成した反射防止膜を有するポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ノルマルプロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジノルマルブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロー、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

【0055】

次に本発明のフォトレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法

により反射防止膜形成組成物を塗布後、焼成（ベーキング）して硬化させ反射防止膜を作成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。また塗布後焼成する条件としては $80 \sim 250^\circ\text{C}$ で $1 \sim 120$ 分間である。その後フォトリジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好なフォトリジストパターンを得ることができる。必要に応じて露光後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を行うこともできる。そして、フォトリジストが前記工程により現像除去された部分の反射防止膜をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

【0056】

本発明の反射防止膜形成組成物より作製した反射防止膜は、これまでよりも薄膜で使用可能であり、反射防止膜のエッチング工程にかかる時間を大幅に短縮することができる。それと同時に、フォトリジストに比較して大きなドライエッチング速度を示すという特性を有している。

【0057】

さらに、本発明の反射防止膜形成組成物より作製した反射防止膜は、プロセス条件によっては、光の反射を防止する機能と、更には基板とフォトリジストとの相互作用の防止或いはフォトリジストに用いられる材料又はフォトリジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する膜としての使用が可能である。

【0058】

以下、本発明を実施例、比較例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

【0059】

【実施例】

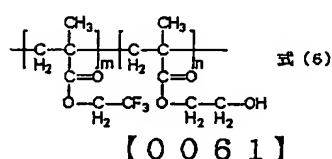
合成例 1

2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート 15 g と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15 g を乳酸エチル 120 g に溶解させた後、反応液を 70°C に加熱し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、重合開始剤としてアゾビス

イソブチロニトリル 0.6 g を添加した。窒素雰囲気下で 24 時間攪拌後、重合停止剤として 4-メトキシフェノール 0.01 g を添加した。その後、反応溶液をジエチルエーテル中に再沈殿させ式 (6) の樹脂化合物を得た。得られた樹脂化合物の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 20200 であった。式 (6) 中 n 、 m は該構成単位モノマーのモル比を表し $n + m = 1$ である。

【0060】

【化 8】

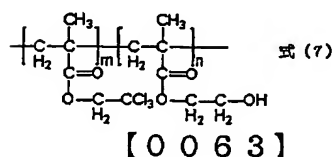


合成例 2

2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレート 15 g と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15 g を乳酸エチル 120 g に溶解させた後、反応液を 55℃ に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製品、商品名 V-70) 0.6 g を添加した。窒素雰囲気下で 24 時間攪拌後、重合停止剤として 4-メトキシフェノール 0.01 g を添加した。その後、溶液をジエチルエーテル中に再沈殿させ式 (7) の樹脂化合物を得た。得られた樹脂化合物の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 16100 であった。式 (7) 中 n 、 m は該構成単位モノマーのモル比を表し $n + m = 1$ である。

【0062】

【化 9】



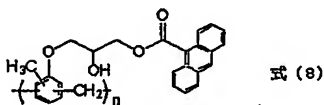
合成例 3

クレゾールノボラック樹脂 (旭チバ (株) 製品、商品名 ECN1299、重量

平均分子量 3900) 10 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 80 g に添加し溶解させた。その溶液に、9-アントラセンカルボン酸 9.7 g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.26 g を添加した後、105℃で24時間反応させ式(8)の樹脂化合物を得た。得られた樹脂化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は5600であった。

【0064】

【化 1 0】



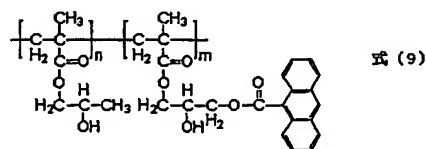
【0065】

合成例 4

グリシジルメタクリレート 21 g と 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 39 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 242 g に溶解させた後、70℃まで昇温させた。その後、反応液を70℃に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を添加し、70℃で24時間反応させグリシジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合体の溶液を得た。その溶液100 g に、9-アントラセンカルボン酸 10 g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.3 g を添加し、130℃で24時間反応させ式(9)の樹脂化合物の溶液を得た。式(9)中 n 、 m は該構成単位モノマーのモル比を表し $n + m = 1$ である。

【0066】

【化 1 1】



【0067】

实施例 1

テトラメトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 2， 5） UFR65（三井サイテック（株）製品） 3， 6 g と p-トルエンスルホン酸 0， 11 g を混合

し、乳酸エチル 43 g を加えた後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0068】

実施例 2

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）7.0 g と p-トルエンスルホン酸 0.12 g を混合し、乳酸エチル 46 g を加えた後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0069】

実施例 3

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）18.42 g と合成例 1 で得た 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂 1.22 g、p-トルエンスルホン酸 0.33 g を混合し、乳酸エチル 186.9 g を加えた後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0070】

実施例 4

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）18.05 g と合成例 2 で得た 2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂 1.20 g、p-トルエンスルホン酸 0.33 g を混合し、乳酸エチル 186.9 g を加えた後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05 μm のポリエチレン

ン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0071】

実施例 5

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度5）UFR300（キシレン／ブタノール60%溶液）（三井サイテック（株）製品）15.80gとポリヒドロキシスチレン樹脂（Aldrich製品）2.37g、p-トルエンスルホン酸0.36gを混合し、乳酸エチル185.7gを加えた後、孔径0.10 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0072】

実施例 6

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度5）UFR300（キシレン／ブタノール60%溶液）（三井サイテック（株）製品）15.17gとフェノールノボラック樹脂PSM4327（群栄化学（株）製品）1.86g、p-トルエンスルホン酸0.33gを混合し、乳酸エチル145.2gを加えた後、孔径0.10 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0073】

実施例 7

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度5）UFR300（キシレン／ブタノール60%溶液）（三井サイテック（株）製品）10gにピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.4gと9-ヒドロキシメチルアントラセン2.6gを混合し、乳酸エチル94gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート42gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0074】

実施例 8

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度5）UFR300（キシレン／ブタノール60%溶液）（三井サイテック（株）製品）10gにピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.4gと3,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸3.6gを混合し、乳酸エチル106gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート47gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0075】

実施例 9

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度5）UFR300（キシレン／ブタノール60%溶液）（三井サイテック（株）製品）2.5gにピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.05gとプロピレングリコールモノメチルエーテル56.7gを加えた後、孔径0.10 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0076】

比較例 1

上記合成例3で得た樹脂化合物2gを有する溶液10gにヘキサメトキシメチルメラミン0.53gとp-トルエンスルホン酸1水和物0.05gを混合し、乳酸エチル14.3g、プロピレングリコールモノメチルエーテル1.13g、及びシクロヘキサノン2.61gに溶解させ9%溶液とした後、孔径0.10 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0077】

比較例 2

上記合成例4で得た樹脂化合物2gを有する溶液10gにテトラメトキシメチルグリコールウリル0.5gとp-トルエンスルホン酸0.03gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル37.3g、及びシクロヘキサノン19.4gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

【0078】

フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例1～9及び比較例1、2で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、反射防止膜（実施例1～6及び比較例1では膜厚0.23 μ m、実施例7、8及び比較例2では膜厚0.10 μ m）を形成した。この反射防止膜をフォトレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

【0079】

フォトレジストとのインターミキシングの試験

実施例1～6及び比較例1で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、反射防止膜（膜厚0.23 μ m）を形成した。この反射防止膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液（住友化学工業（株）製、商品名PAR710）をスピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で90℃1分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱を90℃で1.5分間行った。フォトレジストを現像させた後、反射防止膜の膜厚を測定し変化が無かったことより、実施例1～6及び比較例1で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得た反射防止膜とフォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

【0080】

実施例7、8及び比較例2で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、反射防止膜（膜厚0.10 μ m）を形成した。この反射防止膜の上層に、市

販のフォトレジスト溶液（シプレー社製、商品名UV113）をスピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で120℃1分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱を115℃で1分間行った。フォトレジストを現像させた後、反射防止膜の膜厚を測定し変化が無かったことより、実施例7、8及び比較例2で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得た反射防止膜とフォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

【0081】

光学パラメータの測定

実施例1～6及び比較例1で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、反射防止膜（膜厚0.08 μ m）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーターを用い、波長193nmでの屈折率（n値）及び減衰係数（k値）を測定した。結果を表1に示す。

【0082】

実施例7、8及び比較例2で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で225℃1分間焼成し、反射防止膜（膜厚0.06 μ m）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーターを用い、波長248nmでの屈折率（n値）及び減衰係数（k値）を測定した。結果を表2に示す。

【0083】

実施例9で調製した反射防止膜溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、反射防止膜（膜厚0.06 μ m）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーター（J. A. Woolam社製、VUV-VASE VU-302）を用い、波長157nmでの屈折率（n値）及び減衰係数（k値）を測定した。結果を表3に示す。

【0084】

ドライエッチング速度の測定

実施例1～9及び比較例1、2で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナ

ーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、反射防止膜を形成した。そして日本サイエンティフィック製RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとして CF_4 を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

【0085】

また、同様にフォトレジスト溶液（住友化学工業（株）製、商品名PAR710及びシプレー社製、商品名UV113）をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗膜を作成した。そして日本サイエンティフィック製RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとして CF_4 を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

【0086】

実施例1～6、9及び比較例1の反射防止膜と住友化学工業（株）製フォトレジスト、商品名PAR710とのドライエッチング速度の比較を行った。結果を表1、表3に示す。

【0087】

実施例7、8及び比較例2の反射防止膜とシプレー社製フォトレジスト、商品名UV113とのドライエッチング速度の比較を行った。結果を表2に示す。

【0088】

第一極小膜厚のシミュレーション

実施例7、8及び比較例2で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得たリソグラフィ用反射防止膜の波長248nmでの屈折率 n 値及び減衰係数 k 値を用い、シミュレーション計算を行って第一極小膜厚及び第一極小膜厚で使ったときの反射率を算出した。なお、シミュレーションソフトは、FINLE Technologies Inc.製PROLITH/2を使用した。結果を表2に示す。

【0089】

【表1】

表1

屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	対フォトレジスト ドライエッチング 速度選択比
-----------	------------	-------------------------------

実施例 1	1. 8 3	0. 3 4	2. 7 4
実施例 2	1. 8 6	0. 4 0	2. 4 6
実施例 3	1. 8 6	0. 2 9	—
実施例 4	1. 8 9	0. 3 0	—
実施例 5	1. 7 8	0. 5 8	1. 5 2
実施例 6	1. 7 5	0. 5 4	1. 5 4
比較例 1	1. 6 0	0. 4 7	0. 8 8

【0090】

【表 2】

表 2

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	第一極小膜厚 (nm)	反射率 (%)	対フォトレジスト ドライエッチング 速度選択比
実施例 7	1. 5 4	0. 4 3	5 7	<0. 0 1	1. 4
実施例 8	1. 8 3	0. 5 6	3 9	<0. 0 1	1. 5
比較例 2	1. 4 8	0. 4 7	5 9	0. 2 0	1. 3

【0091】

【表 3】

表 3

屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	対フォトレジスト
-----------	------------	----------

ドライエッチング
速度選択比

実施例 9	1. 52	0. 32	2. 46
-------	-------	-------	-------

これにより、本発明の反射防止膜形成組成物より得られた反射防止膜は波長 193 nm（実施例 1～6）、波長 248 nm（実施例 7、8）、波長 157 nm（実施例 9）の光に対して十分に有効な屈折率と減衰係数を有していることが判る。また、193 nm、248 nmにおいて使用されるフォトレジストに対して大きなドライエッチング速度の選択比を有していることが判る（実施例 1～9）。更に、従来の反射防止膜に比較して反射防止効果が高く、より薄膜で使用可能であることが判る（実施例 7、8）。これらのことより、本発明の反射防止膜形成組成物により、優れたボトム型有機反射防止膜を提供することができるといえる。

【0092】

【発明の効果】

本発明により、半導体装置の製造に用いられる波長の光に良好な光吸収性を示し、高い反射光防止効果を持ち、フォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がない、優れた反射防止膜のための反射防止膜形成組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体装置の製造に用いられる波長の光に良好な光吸収性を示し、高い反射光防止効果を持ち、フォトリソ層と比較して大きなドライエッチング速度を有する反射防止膜のための反射防止膜形成組成物を提供すること。

【解決手段】 ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基で置換された尿素化合物、吸光性化合物及び／又は吸光性樹脂を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

氏 名 日産化学工業株式会社